

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.016

热处理温度对苧麻纤维增强酚醛树脂复合材料性能影响

段成名,袁娇,费又庆

(湖南大学材料科学与工程学院,长沙 410082)

摘要:将低成本的天然苧麻原麻纤维(RF)分成4组,取3组在氮气气氛中分别对其做150,180,210℃热处理,另一组不做处理。然后采用真空浸渍和模压成型的方法制成酚醛树脂/RF(PF/RF)复合材料。探究了RF不同热处理温度对PF/RF复合材料热稳定性、动态力学性能、拉伸性能、弯曲性能的影响,并采用扫描电子显微镜观察其断面的形貌。结果表明,热处理RF能够提高复合材料的性能,当热处理温度为180℃时,复合材料的高温热稳定性最好;其储能模量、拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量最优,与未处理相比分别提高15.89%,28.5%,27.4%,16.72%;当热处理温度为150℃时,复合材料的拉伸弹性模量最优,与未处理相比提高了22.31%;热处理能够有效除去RF中的水分,使纤维与树脂结合更好。

关键词:热处理;苧麻纤维;酚醛树脂;复合材料;热稳定性

中图分类号:TQ323.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)05-0088-05

Effect of Heat Treatment Temperature on Properties of Ramie Fiber Reinforced Phenolic Resin Composites

Duan Chengming, Yuan Jiao, Fei Youqing

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: It was divided into 4 groups by low-cost natural ramie fiber (RF), and 3 groups were heat-treated at 150, 180, 210℃ in a nitrogen atmosphere, the other group was left untreated. Then phenolic resin/RF composites were made by vacuum impregnation and compression molding. The effects of heat treatment of RF at different temperatures on the thermal stability, dynamic mechanical properties, tensile properties, and bending properties of composites were studied and scanning electron microscope was used to observe the morphology of the fracture surface. The results show that heat-treated RF can improve the properties of its composites. When the heat treatment temperature is 180℃, the high-temperature thermal stability of the composite material is the best, its storage modulus, tensile strength, flexural strength and flexural modulus of the composite material are optimal, which are improved compared with the untreated, respectively, by 15.89%, 28.5%, 27.4% and 16.72%. When the heat treatment temperature is 150℃, the tensile modulus of the composite is optimal, which is 22.31% higher than that of the untreated. The heat treatment can effectively remove the moisture in the RF, and make the fiber and resin bond better.

Keywords: heat treatment; ramie fiber; phenolic resin; composite material; thermal stability

随着生态环境的开发与破坏,温室效应对全球气候的影响,人们逐渐开始注意到了环境保护重要性,绿色环保性材料开始走进人们的视野^[1]。与合成纤维相比,天然纤维具有绿色环保、生产成本低、可生物降解、密度小等优点,而且比强度、比模量也适中,在某些工业领域天然纤维增强复合材料逐步取代了合成纤维增强复合材料^[2-4]。而在天然的麻纤维中,苧麻原麻纤维(RF)的性能比较优异,其长

度最长、纤维含量最高,结晶度、取向度、力学性能等都非常优异,比较适合作为天然纤维增强树脂基复合材料的增强体^[5-6]。

酚醛树脂(PF)的合成原料容易得到且合成过程简单,所以其价格低廉,而且其性能非常优异^[7-8],如:高温性能,即在高温条件下可以维持整体结构的稳定性;粘接性能,即可以作为粘结剂与很多物质相交联提供一定的强度;热处理提高性能,即将

通讯作者:费又庆,博士,教授,博士生导师,研究方向为碳纤维及复合材料 E-mail: yfei@hnu.edu.cn

收稿日期:2020-03-02

引用格式:段成名,袁娇,费又庆. 热处理温度对苧麻纤维增强酚醛树脂复合材料性能影响[J]. 工程塑料应用,2020,48(5): 88-92.

Duan Chengming, Yuan Jiao, Fei Youqing. Effect of heat treatment temperature on properties of ramie fiber reinforced phenolic resin composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5): 88-92.

固化后的 PF 热处理后能提高其玻璃化转变温度从而改善树脂的各项性能^[9-12]。

目前,工业上和实验室所用的 RF 都是经过脱胶处理,脱胶处理的主要目的是除掉纤维中的果胶使纤维与基体形成的界面更加稳定。麻纤维的脱胶工艺主要有生物脱胶和化学脱胶;生物脱胶主要是用天然微生物和酶脱胶,脱胶过程控制难度大且脱胶后纤维质量不稳定;化学脱胶主要是用高浓度的氢氧化钠对纤维进行煮练,但其缺点是工艺耗时长,能耗高,脱胶废水严重污染环境^[1-4]。RF 脱胶不仅增加了成本、产生的工业废水对环境有很大的污染而且破坏了纤维的整体结构导致力学性能降低。PF 具有优良的粘结性能,纤维不需要脱胶处理就可以与 PF 结合形成牢固界面,但是 RF 中存在的水分会对形成的界面性能有影响,选择合适的温度对 RF 进行热处理既能够有效地去除纤维中的水分使 PF 与纤维结合更牢固,又不会使 RF 的结构遭受到破坏从而影响纤维和其复合材料的性能^[13-14]。目前,将未脱胶 RF 直接热处理后与 PF 制成复合材料的相关研究尚未见报道,所以笔者以天然未经过脱胶处理 RF 作为 PF 的增强纤维,探究其最佳的热处理温度,进而为制备成本低廉、性能优良的 PF/RF 复合材料提供借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原材料

RF: 株洲雪松麻业有限责任公司;

PF 溶液: 2130, 黏度 2 000~3 000 mPa·s, 固含量 70%, 未添加固化剂, 河南铂润新材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

1400℃真空气氛管式炉: SK-G04143 型, 天津中环实验电路有限公司;

真空泵: 2XZ-4 旋片型, 浙江黄岩求精真空泵有限公司;

同步热分析仪: TG/DTA7300 型, 日本精工株式会社;

热机械分析仪: TMA/SS7300 型, 日本精工株式会社;

电子万能试验机: Instron3369 型, 美国 Instron 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6700F 型, 日本电子有限公司。

1.3 PF/RF 复合材料的制备

将 250 束每束平均直径为 0.5 mm, 长度为

200 mm 的 RF 分四组分别放入特制的聚四氟乙烯模具中, 其中一组不做热处理, 另外三组在管式炉氮气气氛下分别以 150, 180, 210℃热处理 60 min 后随炉冷却至室温。

将上一步制得的样品用抽真空的方法将 PF 溶液抽入聚四氟乙烯模具中, 使 RF 充分吸收 PF 溶液。

将浸润了 PF 溶液的 RF 连同聚四氟乙烯模具一起放入自制的不锈钢模具中, 加上一定的压力然后将模具一起放入管式炉中, 80℃预固化 60 min 再升温至 180℃固化 120 min 后冷却至室温制得 PF/RF 复合材料。

1.4 性能测试

(1) 热重 (TG) 分析。

对未热处理 RF 进行 TG 分析, 判断 RF 在不同温度下的失重率, 分析失去的物质; 对 PF/RF 复合材料进行 TG 分析, 分析复合材料的热稳定性。气氛为氮气、流量为 80 mL/min, TG 灵敏度为 0.1 μg, 升温速率为 10℃/min, 测试温度为 25~700℃, 测试样品每次 5 mg 左右, 坩埚为氧化铝。

(2) 动态力学性能分析。

用热机械分析仪测试 PF/RF 复合材料的储能模量, 升温范围为 25~160℃, 采用三点弯曲模式, 升温速率 5℃/min, 频率 0.5 Hz。

(3) 静态力学性能测试。

拉伸性能按 GB/T 1447-2005 测试, 试样尺寸为 180 mm×12 mm×2 mm, 施加载荷速率 2 mm/min, 每组样品测试 5 个, 结果取平均值。

弯曲性能按 GB/T 1449-2005 测试, 试样尺寸为 40 mm×12 mm×2 mm, 施加载荷速率 2 mm/min, 每组样品测试 5 个, 结果取平均值。

(4) 微观结构分析。

对 PF/RF 复合材料的弯曲断面进行喷金镀膜, 然后利用 SEM 观察其形貌。

2 结果与讨论

2.1 未热处理 RF 的 TG 分析

图 1 为未热处理 RF 在氮气气氛下的 TG 曲线和 DTG 曲线。由图 1 可以看出, RF 在氮气中的热降解可以分为三个过程。第一个过程是 25~195℃, 这一过程 TG 曲线下降得比较平缓, DTG 曲线显示失重缓慢。这一过程可以分为两个阶段, 第一阶段为 25~80℃, DTG 曲线显示失重速率缓慢增大, 说明随着温度升高失重逐渐变快, 推测这一阶段主要失去的是 RF 表面吸附的水; 第二阶段为 80

~195℃, DTG 曲线显示失重速率缓慢减小,说明随着温度升高失重逐渐变慢,推测这一阶段失去的是少量第一阶段剩余的纤维表面吸附水,主要是分子间游离水和分子内结晶水^[5]。第二个过程是195~362℃,这一过程 TG 曲线下降明显,DTG 曲线显示失重速率先快速增大后快速减小。推测在这一过程中,随着温度的升高,RF 中的果胶、半纤维素、木质素发生降解,同时一些小分子物质挥发。并且在330℃处失重速率达到最大,说明此处失重最快,推测这个温度处主要是 C—O 键、C—C 键的断裂,纤维素大分子链断裂而导致的失重,这说明 RF 已经被破坏,失去力学性能。第三个过程是362~700℃,TG 曲线缓慢下降,DTG 曲线由平缓下降直到几乎为零,推测这个过程为剩余物质的炭化等。

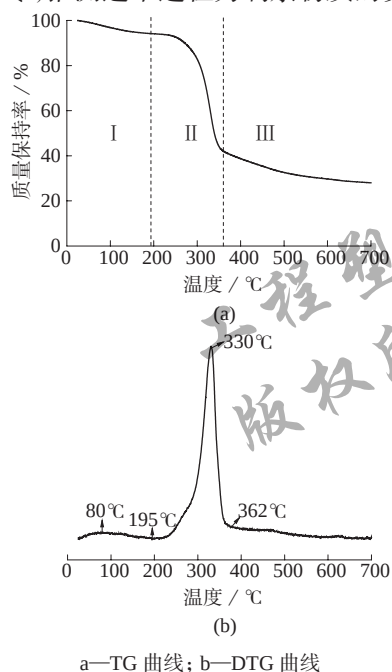


图1 未热处理 RF 在氮气气氛下的 TG 和 DTG 曲线

根据 RF 的 TG 曲线可以看出,在195℃之前 RF 失重较少,为了找出合适 RF 的热处理温度使其复合材料的性能达到最好,选用的热处理温度分别为150,180,210℃。

2.2 不同温度热处理后 RF 的颜色变化及失重率

表1为 RF 未热处理以及150,180,210℃热处理再保温60 min 后的颜色变化及失重率。由表1可以看出,未经热处理的 RF 颜色为青黄色;150℃热处理后变为浅黄色;180℃热处理后变为棕黄色;210℃热处理后变为棕黑色。由此可以看出,随着热处理温度的增高纤维的颜色逐渐由浅加深;纤维的失重率由150℃的7.15%增加至180℃的8.05%,增

加幅度较小,210℃热处理后失重率有一个较大的变化,变为14.02%。这与 RF 的 TG 分析结论相吻合,在195℃之前纤维失去的是 RF 表面吸附的水、分子间游离水和分子内结晶水;195℃后纤维开始分解,所以210℃热处理后 RF 的失重率突然增大。

表1 未热处理及不同温度热处理 RF 的颜色变化及失重率

热处理方式	保温时间 / min	热处理后纤维的颜色	热处理后纤维失重率 / %
未处理		青黄色	
150℃热处理	60	浅黄色	7.15
180℃热处理	60	棕黄色	8.05
210℃热处理	60	棕黑色	14.02

2.3 PF/RF 复合材料的 TG 分析

图2分别为未热处理及不同温度热处理 RF 后 PF/RF 复合材料的 TG 和 DTG 曲线。由图2可以看出,在220℃之前,TG,DTG 曲线比较平缓,复合材料的失重主要是因为一些水分的蒸发。在220~400℃出现明显的失重现象,推测这一过程中主要是 RF 中的果胶、半纤维素、木质素和纤维素的降解,PF 中芳香族基团的分解与挥发,所以复合材料失重比较快速。温度在400~700℃时复合材料失重又比较平缓,推测最终剩余的可能是无定形碳^[8]。

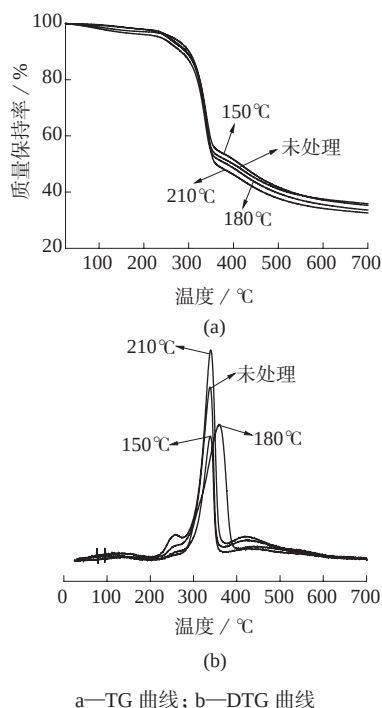


图2 未热处理及不同温度热处理 RF 后 PF/RF 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

表2为未热处理及不同温度热处理 RF 后复合材料的热分解数据。从表2可以看出热处理 RF 后复合材料的初始降解温度(失重5%时的温度)略有下降;热处理提高了复合材料的残炭率,热处理

温度从 150℃ 升高至 210℃ 复合材料的残炭率逐渐增大; 180℃ 热处理 RF 后其复合材料失重速率最大时的温度最高, 为 360℃, 比未处理的提高了 35℃, 说明其高温热稳定性能最好, 主要原因是 180℃ 热处理 RF 既除掉了纤维中的水分, 使纤维与树脂的界面连接得更好, 又没有破坏 RF 的结构。

表 2 未热处理及不同温度热处理 RF 后复合材料的热分解数据

热处理方式	初始降解温度 / ℃	失重速率最大 时的温度 / ℃	700℃ 残炭率 / %
未处理	243	325	35.88
150℃ 热处理	241	334	35.27
180℃ 热处理	234	360	33.60
210℃ 热处理	238	338	32.57

2.4 PF/RF 复合材料的储能模量

复合材料在固定频率的动态力学性能即阻尼与刚度随温度的变化可以反映 RF 与 PF 的界面相互作用。储能模量可以度量材料的刚度。图 3 为未热处理及不同温度热处理 RF 后 PF/RF 复合材料的储能模量曲线。由图 3 可知随着温度的升高复合材料的储能模量逐渐降低。在室温下, PF 处于玻璃态, 分子链为冻结状态与 RF 束缚在一起, 所以表现出较高的储能模量^[15]。在室温下, 未热处理的 PF/RF 复合材料的储能模量为 36.26 MPa; 150℃ 热处理的复合材料储能模量为 40.48 MPa, 与未热处理相比提高了 11.24%; 180℃ 热处理的复合材料储能模量为 42.02 MPa, 与未热处理相比提高了 15.89%; 210℃ 热处理的复合材料储能模量为 33.69 MPa, 与未热处理相比下降了 7.63%。这是因为 150, 180℃ 热处理除去了 RF 中的水分, 而 210℃ 热处理 RF 已经开始分解, 破坏了 RF 的整体结构, 所以其复合材料储能模量反而下降。

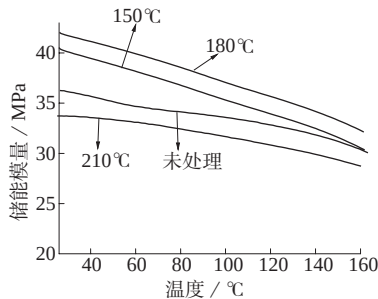


图 3 未热处理及不同温度热处理 RF 后 PF/RF 复合材料的储能模量曲线

2.5 PF/RF 复合材料的力学性能

图 4 示出未热处理及不同温度热处理 RF 后 PF/RF 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量。由图 4 可知复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量随热处理温度提高都呈先上升后下降的趋势。未热处理的

复合材料拉伸强度为 211.2 MPa; 150℃ 热处理后为 253.6 MPa, 与未热处理相比提高了 20.08%; 180℃ 热处理后为 271.4 MPa, 与未热处理相比提高了 28.5%; 210℃ 热处理后为 224.5 MPa, 与未热处理相比提高了 6.3%。未热处理的复合材料拉伸弹性模量为 25.1 GPa; 150℃ 热处理后为 30.7 GPa, 与未处理相比提高了 22.31%; 180℃ 热处理后为 28.5 GPa, 与未热处理相比提高了 13.55%; 210℃ 热处理后为 25.8 GPa, 与未热处理相比提高了 2.79%。

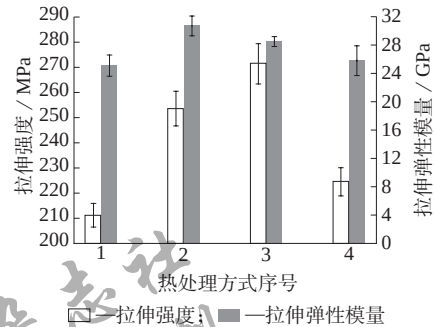


图 4 未热处理及不同温度热处理 RF 后 PF/RF 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量

图 5 示出未热处理及不同温度热处理 RF 后 PF/RF 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量。由图 5 可知复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量随热处理温度提高都呈先上升后下降的趋势。未热处理的复合材料弯曲强度为 272.3 MPa; 150℃ 热处理后为 323.8 MPa, 与未热处理相比提高了 18.91%; 180℃ 热处理后为 346.9 MPa, 与未热处理相比提高了 27.4%; 210℃ 热处理后为 250.5 MPa, 与未热处理相比降低了 8%。未热处理的复合材料弯曲弹性模量为 29.9 GPa; 150℃ 热处理后为 34.1 GPa, 与未处理相比提高了 14.05%; 180℃ 热处理后为 34.9 GPa, 与未热处理相比提高了 16.72%; 210℃ 热处理后为 31.8 GPa, 与未热处理相比提高了 6.35%。

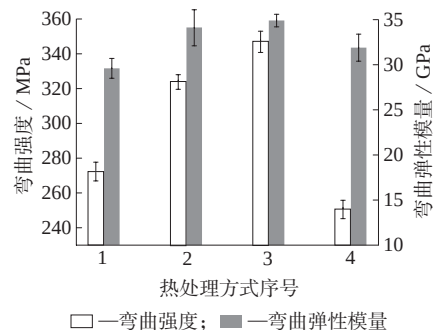
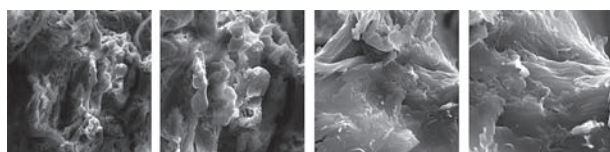


图 5 未热处理及不同温度热处理 RF 后 PF/RF 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量

2.6 PF/RF复合材料的断面微观形貌

图6为未热处理及不同温度热处理RF后PF/RF复合材料断面的SEM照片。通过图6可以发现,热处理后的复合材料中纤维与树脂之间的孔隙明显比未经过热处理的少,而且随着热处理温度的升高孔隙逐渐减少。这是因为未经过热处理的纤维表面附着水分、分子间存在着游离水和分子内的结晶水,在树脂加热固化时纤维中的水分会挥发出来从而在纤维树脂间形成孔隙影响复合材料的性能。随着热处理温度的升高,纤维中的水分会逐渐减少,复合材料的孔隙就会减少,从而性能逐渐增强^[16];但是当热处理温度超过195℃后,纤维会开始分解,破坏了纤维的整体结构,所以复合材料的性能会下降。



a—未热处理; b—150℃热处理; c—180℃热处理; d—210℃热处理

图6 未热处理及不同温度热处理RF后PF/RF

复合材料的断面SEM照片

3 结论

(1) RF中存在着表面吸附水、分子间游离水和分子内结晶水,PF高温固化时这些水会挥发,在纤维与树脂之间形成孔隙从而影响复合材料的性能。热处理能够很好地除去纤维中的水分,从而减少复合材料中纤维与树脂间的孔隙,提高复合材料的性能。

(2) 当热处理温度为180℃时,复合材料的高温热稳定性最好,储能模量、拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量最优,与未处理相比分别提高15.89%,28.5%,27.4%,16.72%。

(3) 当热处理温度超过195℃时,RF开始分解,其整体结构会被破坏,复合材料的性能下降。

参考文献

- [1] 盛旭敏. 苧麻纤维/碳纤维/聚乙烯复合材料的性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(12): 71-73, 78.
- [2] 洪钧, 毕松梅, 朱钦钦. 苧麻纤维增强聚丙烯复合材料的性能研究[J]. 塑料科技, 2012, 40(2): 45-47.
- [3] 古茜, 成玲, 王心森. 苧麻脱胶率对其复合材料性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2014, 33(1): 6-14.
- [4] Wang Hongguang, Xian Gujun, Li Hui, et al. Durability study of a ramie-fiber reinforced phenolic composite subjected to water immersion[J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(5): 1029-1034.
- [5] Jin X, Chen X, Cheng Q, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of ramie fiber-reinforced polylactic acid biocomposite[J]. RSC Adv, 2017, 7(73): 46014-46021.
- [6] 倪楠楠, 夏璐, 张文宇, 等. 苧麻纤维布和玻璃纤维布混杂铺层复合材料的力学性能[J]. 材料工程, 2019, 47(2): 153-159.
- [7] Kashizadeh R, Esfandeh M, Rezadoust A M, et al. Physico-mechanical and thermal properties of date palm fiber / phenolic resin composites[J]. Polymer Composites, 2019, 40(9): 3657-3665.
- [8] Zang Jianbing, Tian Pengfei, Yang Guoping, et al. A facile preparation of pomegranate-like porous carbon by carbonization and activation of phenolic resin prepared via hydrothermal synthesis in KOH solution for high performance supercapacitor electrodes[J]. Advanced Powder Technology, 2019, 30(12): 2900-2907.
- [9] Kong Lili, Cheng Ling, Wan Peipei, et al. Development and intelligentization of ramie fiber composite medical splint[J]. Materials Review, 2018, 32(7): 1202-1208.
- [10] Carotenuto G, Nicolais L. Kinetic study of phenolic resin cured by IR spectroscopy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74: 2703-2715.
- [11] De Medeiros E S, Agnelli J A M, Joseph K, et al. Curing behavior of a novolac-type phenolic resin analyzed by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90: 1678-1682.
- [12] Laza J M, Vilas J L, Rodríguez M, et al. Analysis of the crosslinking process of a phenolic resin by thermal scanning rheometry[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(2): 818-824.
- [13] Lu M G, Shim M J, Kim S W. Macrokinetic model of thermosetting polymers by phase-change theory[J]. Materials Chemistry and Physics, 1998, 56(2): 193-197.
- [14] 季新宇, 王立岩, 宋敬星, 等. 短玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的制备及其力学性能的研究[J]. 合成纤维工业, 2017, 40(3): 49-51.
- [15] Ji Xinyu, Wang Liyan, Song Jingxing, et al. Preparation and mechanical properties of polypropylene composite reinforced with short glass fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2017, 40(3): 49-51.
- [16] Meng Chaoran, Yu Chongwen. Study on the oxidation degumming of ramie fiber[J]. Advanced Materials Research, 2014, 881 / 883: 1497-1500.
- [17] Zhang Qiang, Yan Shuqin. Degumming of ramie bast fiber by Ca^{2+} -activated composite enzyme[J]. The Journal of the Textile Institute, 2013, 104(1): 78-83.